



Espacenet

Bibliographic data: JP 62292658 (A)

WATER-BASED SIZING AGENT FOR GLASS FIBER

Publication date: 1987-12-19
Inventor(s): TAMAKI YOSHIFUMI; TAKEGAWA HISAO ±
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEMICALS ±
Classification:
 - **international:** **C03C25/10; C08J5/00; C08J5/08;** (IPC1-7): C03C25/02; C08J5/08
 - **European:**
Application number: JP19860137029 19860612
Priority number(s): JP19860137029 19860612
Also published as: • [JP 7037338 \(B\)](#)

Abstract of JP 62292658 (A)

PURPOSE:To obtain the title water-based sizing agent having an excellent bundling property and which is not yellowed at high temp. by incorporating a dispersion of polyurethane in water obtained from a polyol component, a specified cyanate component, and a specified chain extender into the agent as a binder. **CONSTITUTION:**The polyol component is allowed to react with the isocyanate component of aliphatic and/or aliphatic isocyanates to obtain a prepolymer having about 500-10,000mol.wt. The prepolymer is then dispersed in water, and allowed to react with at least one kind of chain extender among hydrazines, dihydrazides, and semicarbazides in water to lengthen its chain, and a dispersion of polyurethane having $\geq 5,000$, preferably 10,000-1,000,000mol.wt. in water is obtained.; A coupling agent, a lubricant, etc., are appropriately mixed into the dispersion of polyurethane in water to obtain a water-base sizing agent for glass fiber. The sizing agent exhibits an excellent bundling property to a strand of glass fibers, has excellent affinity for the compatibility with a thermoplastic resin, and has good appearance and color tone and a strength characteristic.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22: 92p

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-292658

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月19日

C 03 C 25/02
// C 08 J 5/08

CFG

Z-8017-4G
7206-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ガラス繊維用水性サイズ剤

⑮ 特 願 昭61-137029

⑯ 出 願 昭61(1986)6月12日

⑰ 発 明 者 玉 木 淑 文 泉大津市条南町4-17-310

⑱ 発 明 者 竹 川 久 男 大阪府泉南郡信達市場31-367

⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス繊維用水性サイズ剤

2. 特許請求の範囲

1. (A) ポリオール成分、(B) 脂環族および／又は脂肪族イソシアネートのイソシアネート成分、及び(C) ヒドラジン類、ジヒドラジド類、セミカルバジド類から選ばれた少なくとも1種の化合物の鎖伸長剤から得られるポリウレタン水分散体をバインダーとして含有するガラス繊維用水性サイズ剤。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はガラス繊維用水性サイズ剤に関し、詳しくは、強い集束性を有ししかも200℃以上と高い成形温度に於いても黄変のない外観良好な機械物性に優れたガラス繊維強化熱可塑性樹脂を与えられるガラス繊維用水性サイズ剤に関する。

<従来の技術>

ガラス繊維の用途として、各種合成樹脂の強化材料があるが、近年ガラス繊維強化熱可塑性樹脂

(FRTP)がその良好な成形性、2次加工性の面から注目されてきている。

ところでガラス繊維は熔融したガラスを紡糸してフィラメントを形成せしめた後、それら数百本を束ねて1本のストランドとし、これを3～6mmの長さで切断してチョップドストランドとするか、あるいは更にそれら数十本を集めてロービングを形成せしめることにより得られるが、ガラス繊維の製造時あるいは熱可塑性樹脂とのブレンド時の摩擦によって生じる糸割れ、ケバ立ちを防ぎ、フィラメントを保護するためにサイズ剤が用いられている。したがってサイズ剤の主成分であるバインダーにはガラス繊維ストランドを接着して保護する強い集束性が要求される。

このようなバインダーとしてはポリ酢酸ビニルがよく知られているが、該樹脂は耐熱性が悪いため成形温度が200℃以上と高い例えばポリアミド系樹脂(6-ナイロン、6,6-ナイロン等)に適用した場合、分解により着色し易く、又、マトリックスであるポリアミド系樹脂との親和性が低

い為、成型品の強度が低いと云う欠点があった。そこで近年、ポリアミド系樹脂をマトリックスとする場合に有効なバインダーとしてポリウレタン水分散体の使用が検討されている。ポリウレタン水分散体は、その優れた機械的性質からバインダーとしての集束性が高く、又、组成的に先のポリアミド系樹脂を含め各種成形用熱可塑性樹脂に対する親和性も良好であるため、これを用いたガラス繊維強化熱可塑性樹脂は強度が高いという特徴がある。

＜発明が解決しようとする問題点＞

しかしながら、従来の芳香族イソシアネートを使用したポリウレタン水分散体では押出成形あるいは射出成形等の高温成形時（成形温度が200℃以上）に黄変し、成形品の外観上好ましくないという問題が依然残されていた。

かかる問題点の解決のために芳香族イソシアネートに替えて脂肪族あるいは脂環族イソシアネートの使用も試みられたが、若干黄変の改良は認められるものの、特に淡色系の成形品については未

だ充分満足しうる外観色調は得られていないのが現状である。

＜問題点を解決するための手段＞

本発明者らはガラス繊維用水性サイズ剤に関し、特に成形温度が200℃以上と高い各種熱可塑性樹脂を強化する場合でもガラス繊維の集束性に優れ、かつ高温成形時の黄変も無い、外観色調および機械的物性に優れたFRTPが得られるガラス繊維用水性サイズ剤について鋭意研究した結果、脂環族および／又は脂肪族イソシアネートのイソシアネート成分とヒドラジン類、ジヒドラジド類、セミカルバジド類から選ばれた少なくとも1種の化合物の鎖伸長剤とを組み合わせ得られたポリウレタン水分散体をバインダーとして使用することにより上記した性能が満たされることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、(A)ポリオール成分、(B)脂環族および／又は脂肪族イソシアネートのイソシアネート成分及び(C)ヒドラジン類、ジヒドラジド類、セミカルバジド類から選ばれた少なくとも1種の化

合物の鎖伸長剤から得られるポリウレタン水分散体をバインダーとして含有するガラス繊維用水性サイズ剤を提供するものである。

ポリウレタン水分散体の製造に用いられるポリオール成分(A)としては通常のポリウレタンの合成に利用される全ての原料が使用可能であり、例えば分子量200～10,000好ましくは300～5000のポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステルアミド、ポリアセタール、ポリチオエーテル、ポリブタジエングリコール等が挙げられる。

ポリオール成分として代表的なポリエステル、ポリエーテルについて以下に詳しく述べると、ポリエステルとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール(MW 300～6000)、ジプロピレン

グリコール、トリプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ハイドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等のジオールもしくはポリオール成分とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらジカルボン酸もしくはポリカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらヒドロキシカルボ

ン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応によって得られるポリエステルの他、 ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステル及びこれらの共重合ポリエステルが挙げられる。

ポリエーテルとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、蔗糖、アコニット酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、酒酸、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1,2,3-プロパントリオールなどの如き活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種またはそれ以上を開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ステレンオキサイド、

エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン、などのモノマーの1種またはそれ以上を常法により付加重合したものが挙げられる。

イソシアネート成分(B)は、脂環族および/又は脂肪族イソシアネートであることが必須であり、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,3-シクロペンチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキレンジイソシアネート、1,3-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等およびこれらのトリマー化合物等が挙げられる。成形品の強度を高くする為には、特に脂環族イソシアネートの使用が好ましい。

又、鎖伸長剤(C)としては、例えばヒドラジン、N,N'-ジメチルヒドラジン、1,6-ヘキサメチレ

ンビスヒドラジン等のヒドラジン類；アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類； β -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド、3-セミカルバジド-プロピル-カルバジン酸エステル、セミカルバジド-3-セミカルバジドメチル-3,5-トリメチルシクロヘキサン等のセミカルバジド類から選ばれた少なくとも1種の化合物を使用することが必須である。廉価であること、取扱いの容易さ、物性上の優秀さから、出来ればヒドラジン類、ジヒドラジド類、好適にはヒドラジン類の使用が望ましい。

ポリウレタン水分散体の製造において、前記した特定の鎖伸長剤(C)のほか、場合によっては他の鎖伸長剤(D)を使用することが出来る。かかる鎖伸長剤としてはグリコールもしくはポリオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコ

ール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。

ポリウレタン水分散体は従来公知のいかなる方法によっても製造が可能であり、例えば

① 反応の完結したポリマー又は末端イソシアネート基をブロック剤(オキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、 ϵ -カプロラクタム、重亜硫酸ソーダ等の活性水素含有化合物)でブロックしたポリマーを乳化剤と機械的剪断力を用いて強制的に水中に分散する方法。

② 末端イソシアネート基をもつウレタンプレポリマーを乳化剤と機械的剪断力により強制的に水中に分散させた後、水中で鎖伸長剤と反応させ高分子重合を行なう方法。

③ ポリウレタンポリマーの側鎖又は末端にスルホン酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

④ ポリウレタンの主原料のポリオールとしてポ

リエチレングリコールあるいはモノアルコキシポリエチレングリコールの如き水溶性ポリオールを使用し水に可溶なポリウレタン樹脂とし水中に分散又は溶解する方法。

等およびこれらを組み合わせた方法が挙げられる。

得られたポリウレタン水分散体は更にカップリング剤、潤滑剤、およびその他の助剤を添加し、水性サイズ剤として実用に供される。そのため、これら添加剤との相溶安定性の点からポリウレタン水分散体は、①、②もしくは④の方法により得られる、実質的に系内が非イオン性を示すポリウレタン水分散体であることが好ましい。特に好ましくはポリウレタンの分子量を高分子量化できる②の製造法である。具体的には、前記した(A)ポリオール成分、(B)脂環族および／又は脂肪族イソシアネートのイソシアネート成分及び必要に応じて(D)他の鎖伸長剤を活性水素に対してイソシアネートが過剰になるような割合にて反応させた末端イソシアネート基を有する分子量500~10000好ましくは800~5000のプレポリマーとした後、

チレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール等が挙げられる。

本発明の水性サイズ剤には上記ポリウレタン水分散体の他にカップリング剤、潤滑剤、その他の助剤が配合され、実用に供される。

カップリング剤は従来公知のものであって、例えば、 γ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビス- β -ヒドロキシエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、等の有機シラン化合物が挙げられる。その中でも γ -アミノプロピルトリエトキシシラ

このプレポリマーを乳化剤水溶液と共に機械的剪断力を用いて強制的に乳化分散させ、更に(D)ヒドロラジカル類、ジヒドラジド類、セミカルバジド類から選ばれた少くとも1種の化合物の鎖伸長剤にて水中で鎖伸長反応を行なわせしめ、分子量5000以上好ましくは分子量10000~1000000の高分子量ポリウレタンの水分散体とする方法である。

上記した方法におけるプレポリマー化反応は、無溶剤もしくは溶剤の存在下で行なうことができ、かかる溶剤としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、 γ -ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、トリクロロエタン、ジクロロメタン等の塩素化炭化水素類等が挙げられる。

また、上記プレポリマーの乳化分散のために用いられる乳化剤としては、市販の乳化剤、特にノニオン系乳化剤が使用でき、例えばポリオキシエ

ン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミン官能基をもつ有機シラン系カップリング剤が好ましい。

潤滑剤としては、例えば、ペラルゴン酸トリエチレンテトラミンのようなポリアミンと直鎖脂肪酸との縮合物などの常用のカチオン系潤滑剤が挙げられる。

本発明の水性サイズ剤を調整するには、前記ポリウレタン水分散体／カップリング剤／潤滑剤を一般に固形分として、それぞれ1~20/0.1~5/0.01~5(重量%)、好ましくは3~10/0.2~2/0.05~1(重量%)の割合で配合され、実用に供される。

必要に応じて上記水性サイズ剤にトリエタノールアミンのアルキルあるいはアリルスルホン酸塩もしくは硫酸塩等の帯電防止剤等の助剤も含有することができる。

尚、本発明のガラス繊維用水性サイズ剤には、本発明の効果を損わない範囲において、従来公知のポリ酢酸ビニル共重合体エマルジョン、エポキ

シ樹脂エマルジョン、ポリエステル水分散体等のバインダーを併用することもできる。

上記の各成分からなる本発明のガラス繊維用水性サイズ剤は常法に従ってガラス繊維に適用される。例えば、溶融ガラスをブッシングから紡糸してガラス繊維フィラメントを作成する場合にサイズアプリーケーターにより適用することができる。ガラス繊維上に付着されるサイズ剤の量は固形分換算でガラス繊維に対して0.2～2.0重量%であることが好適である。

<効果>

本発明により得られるガラス繊維用水性サイズ剤はガラス繊維ストランドに対して優れた集束性を示し、チョップドストランドに糸割れや毛羽立ち等を発生させることなく熱可塑性樹脂に浸漬させることができるとともに、かかるガラス繊維を200℃以上の成形温度を必要とする熱可塑性樹脂に適用した場合には高温成形時のバインダーの分解、変質による黄変も無く、又、マトリックスの熱可塑性樹脂に対して極めて優れた親和性及び

物を得、ついで100%水和ヒドラジン2.9部を含む水溶液5.5部を攪拌しながら加えて繊維伸長反応を行ない、固形分40%のポリウレタン水分散体-(I)を得た。

この水分散体(I)を用いて下記組成の水性サイズ剤を調整した。

ポリウレタン水分散体-(I)(固形分40%)	10部
γ-アミノプロピルトリエタキシラン	0.8%
シラゾール85A(ICI社製潤滑剤)	0.1%
水	89.1%

上記水性サイズ剤をガラス繊維フィラメントに付着量0.5%となるように適用して130℃で10時間乾燥し、6mmのチョップドストランドを作成した。得られたチョップドストランドをガラス繊維含有率が30%になるように一般成形用6-ナイロン樹脂ペレットと混合し、押出機で混練、押出、切断してガラス繊維含有ペレットを得た。このペレットから射出成形機により試験片を作成しその色調をカラーマシンの(日本電色工業(株)製)で測定した。ガラス繊維非強化6-ナイロン樹脂

と相容性を有するため、極めて良好な外観色調並びに強度特性をもつガラス繊維強化熱可塑性樹脂(FRTP)成形品を与えることが可能となった。

<実施例>

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。ただし例中の部及び%はすべて重量基準である。

実施例1

平均分子量1000のポリプロピレングリコール574部とエチレングリコール26部に攪拌しながら4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート416部を加え、70℃で3時間反応させてイソシアネート含有率4.9%のプレポリマーを得た。次に上記プレポリマー100部に対して40部のトルエンを加えて得られたプレポリマー溶液に分子量約16000のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール(ポリオキシエチレン含有率約80重量%、ポリオキシプロピレンの分子量3250)6部を含む水溶液7.5部を加え、攪拌機で激しく攪拌してプレポリマーの乳化分散

との色差で判定し、更にASTM-D-638及びD-256に基づく引張り及び衝撃試験を行なった。

実施例2

平均分子量2000のブチレンアジペートポリエステル476部、1,4-ブタンジオール24部、イソホロンジイソシアネート222部、100%水和ヒドラジン24.8部から実施例1と同様にして固形分40%のポリウレタン水分散体-(II)を得、以後実施例1と同様の方法でガラス繊維強化6-ナイロン樹脂の試験片を作成し、色調、引張り及び衝撃強度を評価した。

比較例1

実施例1の水和ヒドラジンの代わりにエチレンジアミンを使用する以外は同様に反応を行なって得たポリウレタン水分散体-(III)を用いて実施例1と同様の方法でガラス繊維強化6-ナイロン樹脂の試験片を作成し、色調、強度を評価した。

比較例2

実施例1の4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの代わりにトリレンジイソシアネー

トを使用する以外は同様に反応を行なって得たポリウレタン水分散液-Ⅳを用いて実施例1と同様の方法でガラス繊維強化6-ナイロン樹脂の試験片を作成し、色調、強度を評価した。

実施例3

平均分子量2000のポリカプロラクトンポリオール750部、トリメチロールプロパン11.2部、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート208部、100%水和ヒドラジン15.0部から実施例1と同様にして固形分40%のポリウレタン水分散液-Ⅴを得、以後、実施例1と同様の方法でガラス繊維強化6-ナイロン樹脂の試験片を作成し、色調、引張り及び衝撃強度を評価した。

実施例4

平均分子量3000のグリセリンベースのポリプロピレントリオール500部、平均分子量2000のポリプロピレングリコール500部、イソホロンジイソシアネート200部、100%水和ヒドラジン20.0部から実施例1と同様にして固形分40%のポリウレタン水分散液-Ⅵを得、以後、

実施例1と同様の方法でガラス繊維強化6-ナイロン樹脂の試験片を作成し、色調、引張り及び衝撃強度を評価した。結果はすべて第1表にまとめる。

第 1 表

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例3	実施例4
使用したポリウレタン水分散液の種類	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
色 調 *	○	○	△	×	○	○
引 張 強 度 (kg/cm^2)	1680	1640	1510	1530	1610	1630
アイゾット衝撃値 ノッチ付($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	13.8	13.5	10.2	10.5	13.7	13.4

* 評価基準 ○…色調良好、全く変褐色なし、 △…やや変褐色あり、

×…かなり変褐色あり